



PCT WELTOrganisation fÜr GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

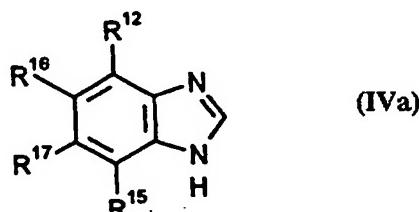
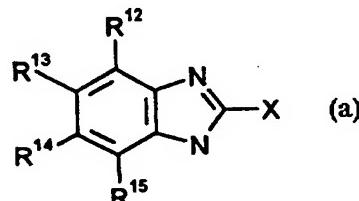
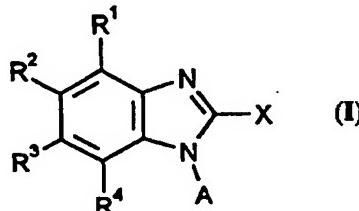
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 491/04, A01N 43/90, 43/50, C07D 235/24, 413/14, 235/06 // (C07D 491/04, 317:00, 235:00) (C07D 491/04, 319:00, 235:00)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/06171 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Februar 1997 (20.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03334	(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1996 (29.07.96)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(30) Prioritätsdaten: 195 29 407.6 10. August 1995 (10.08.95) DE 196 09 060.1 8. März 1996 (08.03.96) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ASSMANN, Lutz [DE/DE]; Eichblatt 2, D-23701 Eutin (DE). MARHOLD, Albrecht [DE/DE]; Carl-Duisberg-Strasse 329, D-51373 Leverkusen (DE). TIEMANN, Ralf [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 5, D-51375 Leverkusen (DE). STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40595 Düsseldorf (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			

(54) Title: HALOBENZIMIDAZOLES AND THEIR USE AS MICROBICIDES

(54) Bezeichnung: HALOGENBENZIMIDAZOLE UND IHRE VERWENDUNG ALS MIKROBIZIDE

(57) Abstract

Disclosed are halobenzimidazoles of the formula (I), in which A, R¹, R², R³, R⁴ and X are defined in the description, as well as their acid addition salts and metal-salt complexes, plus a method of preparing them and their use as microbicides in the protection of plants and materials. Also disclosed are intermediates of the formulae (a) and (IVa), in which R¹² to R¹⁷ are as defined in the description, and methods of preparing such intermediates.



(57) Zusammenfassung

Neue Halogenbenzimidazole der Formel (I), in welcher A, R¹, R², R³, R⁴ und X die in der Beschreibung

angegebenen Bedeutungen haben, sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz. Neue Zwischenprodukte der Formeln (a) und (IVa), in welchen R¹²-R¹⁷ und X die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, und Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

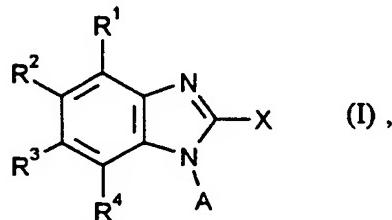
- 1 -

HALOGENBENZIMIDAZOLE UND IHRE VERWENDUNG ALS MIKROBIZIDE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Halogenbenzimidazole, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz. Die Erfindung betrifft außerdem neue Zwischenprodukte und ein Verfahren zu deren Herstellung.

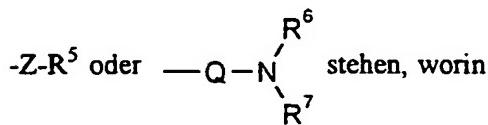
Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte Benzimidazol-Derivate fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A 4 139 950 und EP-A 0 517 476). So lassen sich z.B. 2-Cyano-3-dimethylaminosulfonyl-6,6,7,7-tetrafluor-[1,4]dioxino[2,3-f]benzimidazol und 2-Cyano-6,6-difluor-2-methylaminosulfonyl-[1,3]dioxolo[4,5-f]benzimidazol zur Bekämpfung von Pilzen einsetzen. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, läßt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

15 Es wurden nun neue Halogenbenzimidazole der Formel



in welcher

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Cycloalkylcarbonyl, Cycloalkoxycarbonyl, für



- 2 -

- R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocycl steh,
- Z für eine direkte Bindung, für -CH₂-, O, S, SO, SO₂, oder CO steht oder für -CO-O- steht, wobei das Sauerstoffatom mit R⁵ verbunden ist, oder
- 5 für -SO₂-O- steht, wobei das Schwefelatom mit R⁵ verbunden ist, oder für -S-CH₂-SO₂- steht, wobei das Schwefelatom der Thio-Gruppe mit R⁵ verbunden ist,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Arylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylaminocarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Arylmethylsulfonyl stehen oder
- 10 R⁶ und R⁷ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Alkyl substituierten heterocyclischen Ring stehen, der noch ein Sauerstoffatom oder eine Alkylimino-Gruppe enthalten kann und
- 15 Q für eine direkte Bindung oder eine Carbonyl-Gruppe steht, oder
- R¹ und R², oder R² und R³, oder R³ und R⁴ jeweils gemeinsam für eine gegebenenfalls substituierte Alkylenkette mit 3 oder 4 Gliedern stehen, in der ein oder zwei (nicht benachbarte) Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sein können,
- 20 A für eine der folgenden Gruppierungen -SO₂-R⁸, -CO-R⁹ oder
- steht, worin
- Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und

- 3 -

R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander für Alkyl, Halogenalkyl,
 5 Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenyl,
 Halogenalkenyl, Alkenyloxy, Alkenylthio, Alkinyl, Alkinyloxy,
 Alkinylthio, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, gegebenenfalls sub-
 stituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, gegebenen-
 falls substituiertes Arylthio, gegebenenfalls substituiertes Cyclo-
 alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyloxy, gegebenenfalls
 10 substituiertes Cycloalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Cyclo-
 alkylamino, gegebenenfalls substituiertes Di-cycloalkyl-amino oder
 für einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten oder ungesät-
 tigten heterocyclischen Rest stehen, oder

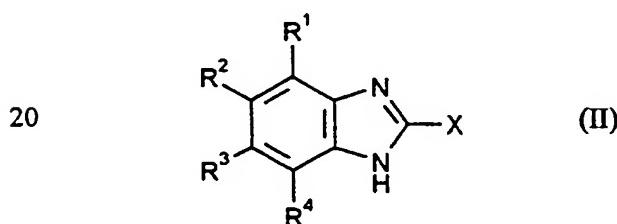
R¹⁰ und R¹¹ gemeinsam mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind,
 für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest stehen,
 und

15 X für Halogen steht,

sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man Halogenbenzimidazole der Formel (I) sowie
 deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe erhält, wenn man

a) Benzimidazolderivate der Formel



in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogeniden der Formel

- 4 -

A-X¹ (III)

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat und

X¹ für Halogen steht,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15 und gegebenenfalls an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

Schließlich wurde gefunden, daß die Halogenbenzimidazole der Formel (I) sowie
10 deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe sehr gute mikrobizide Eigen-
schaften besitzen und sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz ein-
gesetzt werden können.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Stoffe eine bessere fungizide
Wirksamkeit als 2-Cyano-3-dimethyl-amino-sulfonyl-6,6,7,7-tetrafluor-[1,4]-di-
15 oxino[2,3-f]benzimidazol und 2-Cyano-6,6-difluor-2-dimethylamino-sulfonyl-[1,3]-
dioxolo[4,5-f]benzimidazol, welches konstitutionell ähnliche, vorbekannte Wirk-
stoffe gleicher Wirkungsrichtung sind.

Die erfindungsgemäßen Stoffe sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

R¹, R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für Wasserstoff,
20 Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes
Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes
Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit
1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy
25 mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylthio mit 1 bis 8
Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1
bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfinyl mit 1 bis 8

- 5 -

Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkoxyteil, Cycloalkylcarbonyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil, Cycloalkoxycarbonyl mit 3 bis



15 R⁵ steht vorzugsweise für Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und/oder Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

20

25

R⁵ steht auch vorzugsweise für einen ungesättigten Heterocycl-Rest mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, wobei diese Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl

- 6 -

mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxy carbonyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cyano und/oder Nitro.

5 Z steht auch vorzugsweise für eine direkte Bindung sowie für -CH₂-, O, S, SO, SO₂ oder CO, oder

für -CO-O-, wobei das Sauerstoffatom mit R⁵ verbunden ist, oder

für -SO₂-O-, wobei das Schwefelatom mit R⁵ verbunden ist, oder

10 für -S-CH₂-SO₂-, wobei das Schwefelatom der Thio-Gruppe mit R⁵ verbunden ist.

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkylcarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Arylcarbonyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, Arylsulfonyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Arylaminocarbonyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil oder für Arylmethylsulfonyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, wobei jeder der zuvor genannten Aryl-Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis

5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und/oder Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

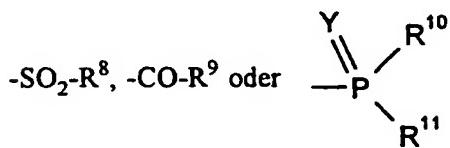
R⁶ und R⁷ stehen außerdem auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, vorzugsweise für einen gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten heterocyclischen Ring mit 5 oder 6 Ringgliedern, der noch ein Sauerstoffatom oder eine C1-C4-Alkyliminogruppe enthalten kann.

Q steht auch vorzugsweise für eine direkte Bindung oder für eine Carbonyl-Gruppe.

R¹ und R², oder R² und R³, oder R³ und R⁴ stehen jeweils auch gemeinsam vorzugsweise für eine gegebenenfalls einfach bis sechsfach durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen substituierte Alkylenkette mit 3 oder 4 Gliedern, in der ein oder zwei (nicht benachbarte) Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sein können.

X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

A steht auch vorzugsweise für eine der Gruppierungen



20 Y steht auch vorzugsweise für Sauerstoff oder Schwefel.

R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5

gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyloxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenylthio mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkinyloxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkinylthio mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Amino, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil,

oder für Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen,

oder für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyloxy mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylthio mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylamino mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Pyrrolidinyl, Piperidinyl, oder Morpholinyl, wobei jeder dieser zuvor genannten Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen,

oder für einen ungesättigten Heterocycl-Rest mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, wobei diese Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Alkyl mit 1 bis 4

- 9 -

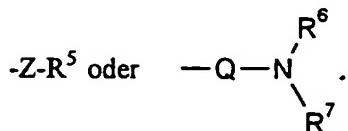
Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylgruppe, Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Hydroximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkylcarbonyloxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und/oder Halogenalkylcarbonyloxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Halogenalkylgruppe und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

R¹⁰ und R¹¹ stehen außerdem gemeinsam mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, vorzugsweise für einen 5 oder 6 gliedrigen Heterocyclischen Rest, der ein oder zwei weitere Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff, enthalten kann und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

R¹, R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl-

- 10 -

sulfinyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylsulfonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, Alkoxy carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkoxyteil, Cycloalkylcarbonyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil, Cycloalkoxycarbonyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil, für



R⁵ steht besonders bevorzugt für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Halogen-alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Halogen-alkylsulfinyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen und/oder Halogenalkylsulfonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

R⁵ steht auch besonders bevorzugt für einen ungesättigten Heterocycl-Rest mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, wobei jeder dieser Reste einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder

- 11 -

Bromatomen, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cyano und/oder Nitro.

Z steht auch besonders bevorzugt für eine direkte Bindung, sowie für CH₂, O, S, SO, SO₂ oder CO, oder

5 für -CO-O-, wobei das Sauerstoffatom mit R⁵ verbunden ist, oder

für -SO₂-O-, wobei das Schwefelatom mit R⁵ verbunden ist, oder

für -S-CH₂-SO₂-, wobei das Schwefelatom der Thiogruppe mit R⁵ verbunden ist.

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, Phenyl, Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyl, Phenylaminocarbonyl oder Phenylmethylsulfonyl, wobei jeder der zuvor genannten Phenylreste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkylsulfinyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylsulfinyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen und/oder Halogenalkylsulfonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

25 R⁶ und R⁷ stehen außerdem auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, besonders bevorzugt für einen gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Methyl und/oder Ethyl substituierten, gesättigten hetero-

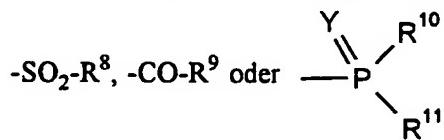
cyclischen Ring mit 5 oder 6 Ringgliedern, wobei ein Kohlenstoffatom des Ringes durch Sauerstoff oder Methyljimino ersetzt sein kann.

Q steht auch besonders bevorzugt für eine direkte Bindung oder für eine Carbonyl-Gruppe.

5 R¹ und R², oder R² und R³, oder R³ und R⁴ stehen jeweils auch gemeinsam besonders bevorzugt für eine gegebenenfalls einfach bis sechsfach durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Trifluormethyl substituierte Alkylenkette mit 3 oder 4 Gliedern, in der ein oder zwei (nicht benachbarte) Kohlenstoffatome durch Sauerstoff ersetzt sein können.

10 X steht auch besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

A steht auch besonders bevorzugt für eine der Gruppierungen



Y steht auch besonders bevorzugt für Sauerstoff oder Schwefel.

15 R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Tri-fluorethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Allyl, n- oder s-Butenyl; Allyloxy, n- oder s-Butenyloxy; Allylthio, n- oder s-Butenylthio; Propargyl, n- oder s-Butinyl; Propargyloxy; Propargylthio; Amino; Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino; Dimethylamino, Diethylamino, Di-n- oder i-Propylamino, Methylethylamino, Methyl-n- oder i-Propylamino; oder

25 für Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor,

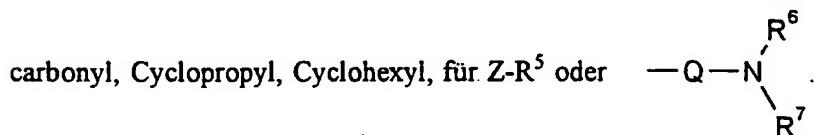
- 13 -

Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy; oder
5 für Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, 1-Pyrrolidinyl, 1-Piperidinyl, und 1-Morpholinyl, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl und/oder Trifluormethyl,
10 oder für einen ungesättigten Heterocycl-Rest mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, wobei jeder dieser Reste einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocabamoyl, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylsulfinyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Halogenalkylsulfonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkylamino mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkylamino mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, in jeder Alkylgruppe, Alkylcarbonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Hydroximinoalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkoximinoalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkylcarbonyloxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und/oder Halogenalkylcarbonyloxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in der Halogenalkylgruppe und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.
15
20
25
30

R¹⁰ und R¹¹ stehen außerdem gemeinsam mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, besonders bevorzugt für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocycl-Rest, der ein oder zwei weitere Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff, enthalten kann und einfach bis dreifach,

gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Chlor und/oder Trifluormethyl.

R¹, R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für
 5 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Tri-
 10 fluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Acetyl, Acetoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxy-



R⁵ steht ganz besonders bevorzugt für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-
 15 Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluormethylsulfinyl und/oder Trifluormethylsulfonyl.

R⁵ steht auch ganz besonders bevorzugt für Pyrrolyl, Furyl, Thienyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-Triazinyl, 1,3,5-Triazinyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl oder Pyridazinyl, wobei jeder dieser Reste einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy und/oder Trifluormethoxy.

Z steht auch ganz besonders bevorzugt für eine direkte Bindung sowie für CH₂, O, S, SO, SO₂, CO, oder

für -CO-O-, wobei das Sauerstoffatom mit R⁵ verbunden ist, oder

- 15 -

für $-\text{SO}_2\text{-O-}$, wobei das Schwefelatom mit R^5 verbunden ist, oder

für $-\text{S-CH}_2\text{-SO}_2\text{-}$, wobei das Schwefelatom der Thiogruppe mit R^5 verbunden ist.

R^6 und R^7 stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder Phenyl.

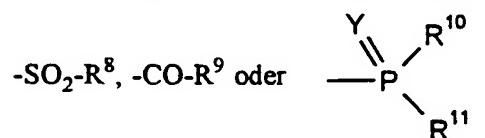
R^6 und R^7 stehen außerdem auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ganz besonders bevorzugt für Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl oder 4-Methyl-piperazinyl.

10 Q steht auch ganz besonders bevorzugt für eine direkte Bindung oder für eine Carbonylgruppe.

R^1 und R^2 , oder R^2 und R^3 , oder R^3 und R^4 stehen jeweils auch gemeinsam ganz besonders bevorzugt für die Gruppierungen $-\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-}$, $-\text{O-CF}_2\text{-O-}$, $-\text{O-CF}_2\text{-CHF-O-}$, $-\text{O-CHF-CHF-O-}$, $-\text{O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-}$, $-\text{O-CF}_2\text{-CFCI-O-}$ oder $-\text{O-CFCI-CFCI-O-}$.

15 X steht auch ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

A steht auch ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppierungen



Y steht auch ganz besonders bevorzugt für Sauerstoff oder Schwefel.

20 R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Allyl, n- oder s-Butenyl; Allyloxy, n-

- 16 -

oder s-Butenyloxy; Allylthio, n- oder s-Butenylthio; Propargyl, n- oder s-
Butinyl; Propargyloxy; Propargylthio; Amino; Methylamino, Ethylamino, n-
oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino; Dimethylamino,
Diethylamino, Di-n- oder i-Propylamino, Methylethylamino, Methyl-n- oder
5 i-Propylamino; oder

für Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio, wobei jeder dieser Reste einfach bis
dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor,
Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n-
oder i-Propoxy, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy; oder

10 für Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropyloxy, Cyclopentyl-
oxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio,
Cyclopropylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, 1-Pyrrolidinyl, 1-
Piperidinyl, und 1-Morpholinyl, wobei jeder dieser Reste einfach bis
dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor,
15 Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl und/oder Trifluormethyl,

oder
20 für Pyrrolyl, Furyl, Thienyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl,
Oxazolyl, Isoxazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-
Triazinyl, 1,3,5-Triazinyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl oder
Pyridazinyl, wobei jeder dieser Reste einfach oder zweifach, gleichartig
oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano,
Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl,
Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-
oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl,
25 Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Difluor-
methoxy, Trifluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluor-
methylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n-
oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl,
Acetoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethyl-
sulfonyloxy, Hydroxyiminomethyl, Hydroxyiminoethyl, Methoxyimino-
methyl, Ethoxyiminomethyl, Methoxyiminoethyl und/oder Ethoxyimino-
ethyl.
30

R¹⁰ und R¹¹ stehen außerdem auch gemeinsam mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, ganz besonders bevorzugt für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocycl-Rest, der ein oder zwei weitere Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff, enthalten kann und einfach bis dreifach, 5 gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Chlor und/oder Trifluormethyl.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Reste-definitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind auch Additionsprodukte aus Säuren und denjenigen Halogenbenzimidazolen der Formel (I), in denen R¹, R², R³, R⁴, A und X diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Reste als bevorzugt 15 genannt wurden.

Zu den Säuren, die addiert werden können, gehören vorzugsweise Halogenwasser-stoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, 20 wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure, sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, Saccharin und Thio-saccharin.

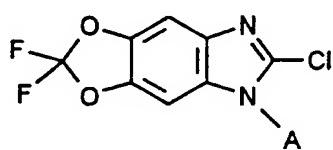
Außerdem bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Additionsprodukte 25 aus Salzen von Metallen der II. bis IV. Haupt- und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und denjenigen Halogenbenzimidazolen der Formel (I), in denen R¹, R², R³, R⁴, A und X diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.

Hierbei sind Salze des Kupfers, Zinks, Mangans, Magnesiums, Zinns, Eisens und 30 des Nickels besonders bevorzugt. Als Anionen dieser Salze kommen solche in Betracht, die sich von solchen Säuren ableiten, die zu physiologisch verträglichen Additionsprodukten führen. Besonders bevorzugte derartige Säuren sind in diesem

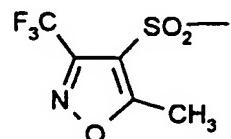
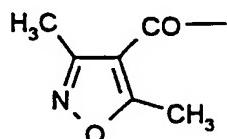
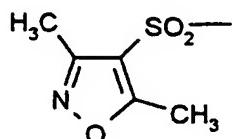
Zusammenhang die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

5 Als Beispiele für erfindungsgemäße Stoffe seien die in den folgenden Tabellen aufgeführten Halogenbenzimidazole genannt:

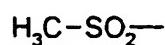
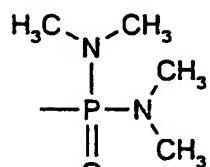
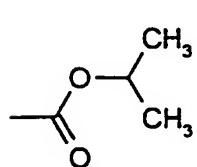
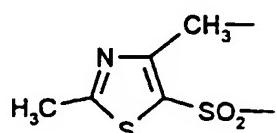
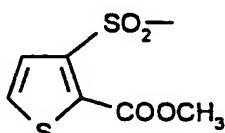
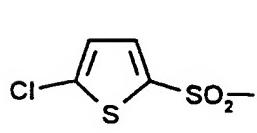
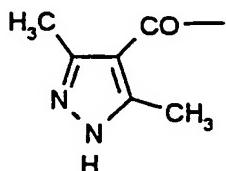
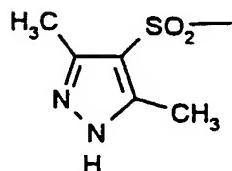
Tabelle 1



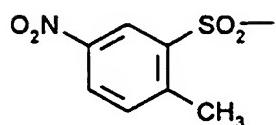
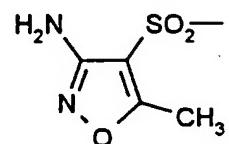
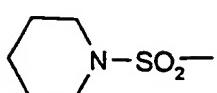
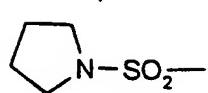
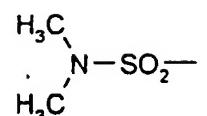
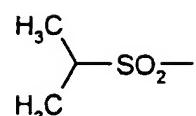
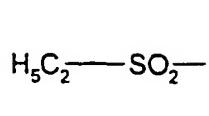
wobei A für die folgenden Substituenten steht:



10

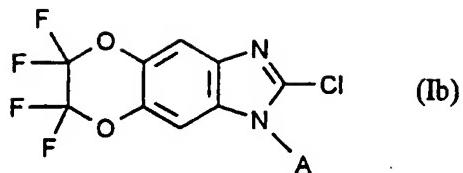


- 19 -



- 20 -

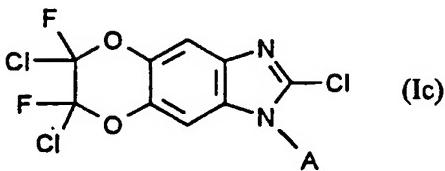
Tabelle 2



wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

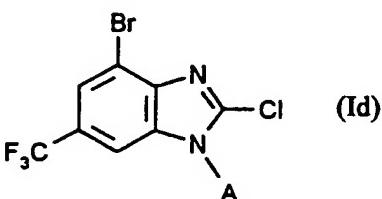
Tabelle 3

5



wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

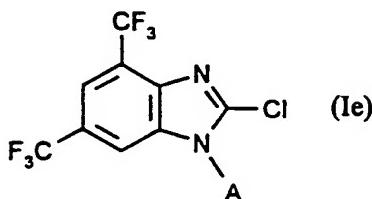
Tabelle 4



wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

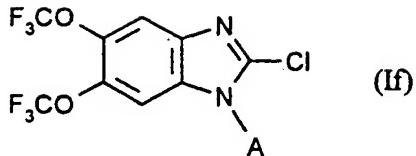
10

Tabelle 5



wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

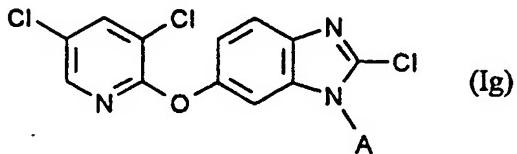
- 21 -

Tabelle 6

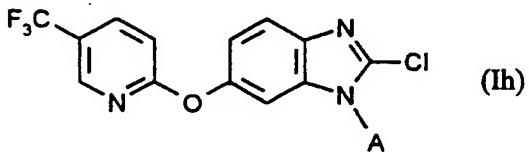
wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

Tabelle 7

5

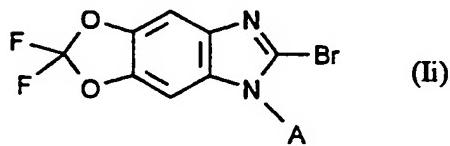


wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

Tabelle 8

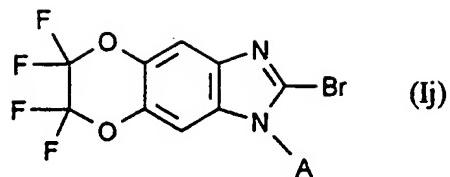
wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

10

Tabelle 9

wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

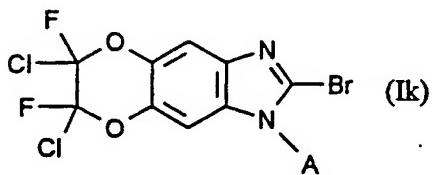
- 22 -

Tabelle 10

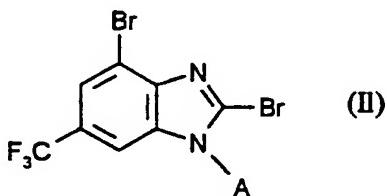
wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

Tabelle 11

5



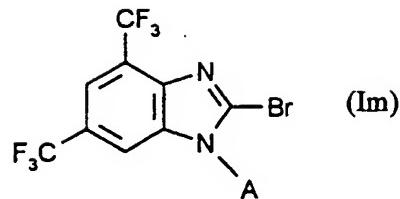
wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

Tabelle 12

wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

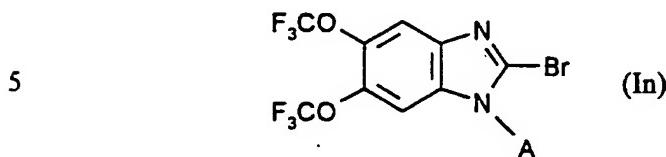
- 23 -

Tabelle 13



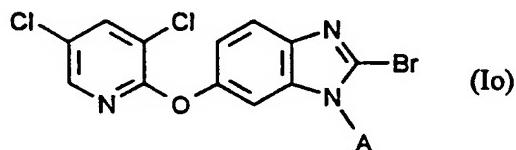
wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

Tabelle 14



wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

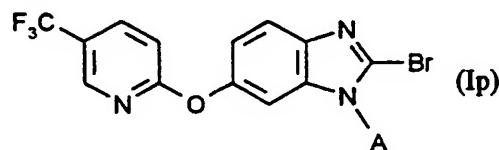
Tabelle 15



wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

10

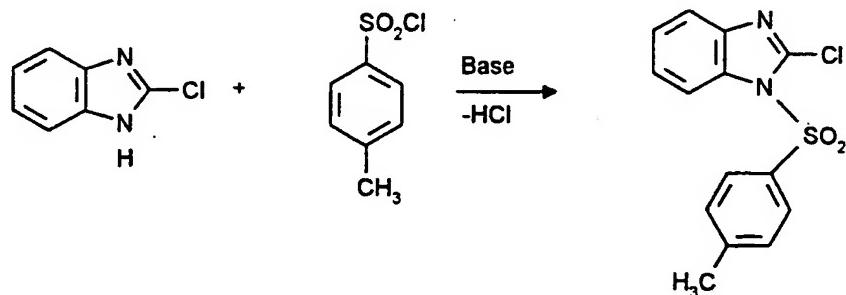
Tabelle 16



wobei A für die in Tabelle 1 genannten Substituenten steht.

- 24 -

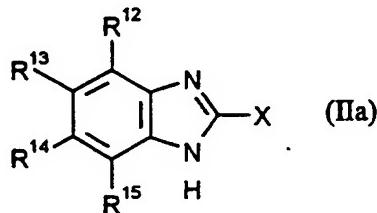
Verwendet man 2-Chlor-1H-benzimidazol und Toluol-4-sulfonylchlorid als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens a) durch das folgende Formelschema veranschaulichen:



- 5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Benzimidazolderivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben R¹, R², R³, R⁴ und X vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹, R², R³, R⁴ und X angegeben wurden.
- 10
- 15

Die Benzimidazolderivate der Formel (II) sind zum Teil bekannt (vergleiche Chem. Pharm. Bull. 1981, 29, 2403; Synthesis 1988, 767; J. Chem. Soc. 1922, 947; WO-A 9408456; WO-A 9207867 Bull. Soc. Chim. Fr. 1988, 1, 139-142; EP-A 308918; J. C. S. Chem. Com. 1976, 430; Liebigs Ann. Chem. 1961, 649, 114 und J. Prakt. Chem. 1965, 28, 297).

Die Benzimidazol-Derivate der Formel



in welcher

- 25 -

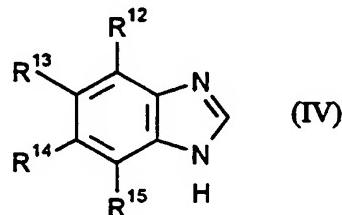
R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio stehen, wobei mindestens einer der genannten Reste für Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht, oder

5 R^{12} und R^{13} , oder R^{13} und R^{14} oder R^{14} und R^{15} jeweils gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen mindestens einfach durch Halogen substituierten fünf- oder sechsgliedrigen, heterocyclischen Ring mit einem oder zwei (nicht benachbarten) Sauerstoffatomen bilden, und

X für Halogen steht,
10 sind neu.

Benzimidazol-Derivate der Formel (IIa) lassen sich herstellen, indem man

(b) Benzimidazole der Formel



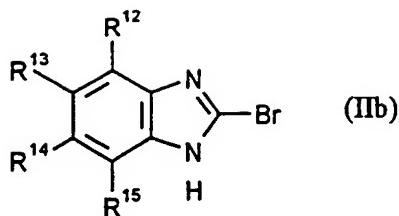
15 in welcher
R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder

c) Brombenzimidazole der Formel

- 26 -



in welcher

R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Fluor-, Chlor- oder Iodwasserstoffsäure oder einem Salz der Formel

5 M^+X^{2-} (V)

in welcher

M für ein Metalläquivalent oder ein quartäres Ammonium-, Sulfonium-, Sulfoxonium oder Phosphonium steht und

X^2 für Fluor, Chlor oder Iod steht,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die neuen Benzimidazolderivate sind durch die Formel (IIa) allgemein definiert.

15 R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei mindestens einer der genannten Reste für Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht.

20 R^{12} und R^{13} oder R^{13} und R^{14} oder R^{14} und R^{15} bilden jeweils auch vorzugsweise gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen einfach bis vierfach durch Halogen substituierten fünf- oder sechs-

gliedrigen, heterocyclischen Ring mit einem oder zwei (nicht benachbarten) Sauerstoffatomen.

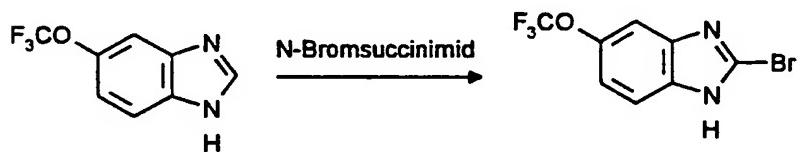
X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für
5 Wasserstoff, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Di-
fluorbrommethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio,
Difluorchlormethylthio oder Difluorbrommethylthio, wobei mindestens
einer der Reste von Wasserstoff verschieden ist.

R¹² und R¹³, oder R¹³ und R¹⁴ oder R¹⁴ und R¹⁵ bilden jeweils auch besonders be-
vorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen an die sie gebunden sind,
10 einen einfach bis vierfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierten
fünf- oder sechsgliedrigen, heterocyclischen Ring mit einem oder zwei
(nicht benachbarten) Sauerstoffatomen.

X steht auch besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

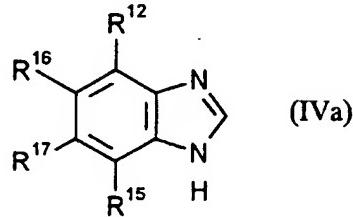
15 Verwendet man 5-Trifluormethoxy-1H-benzimidazol und N-Bromsuccinimid als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahren(b) durch das folgende Formelschema veranschaulichen:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Benzimidazole sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel haben R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (IIa) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ angegeben wurden.
20

25 Die Benzimidazole der Formel (IV) sind teilweise bekannt. So ist zum Beispiel das 5-Pentafluorethoxy-1H-benzimidazol schon beschrieben worden (vgl. Biomed. Environ. Mass Spectrom. (1989), 18(10), 872-877).

Die Benzimidazole der Formel

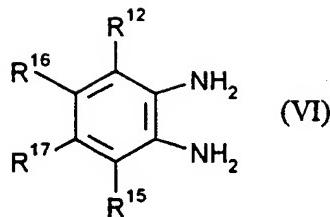


in welcher

- R^{12} für Wasserstoff, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht,
- 5 R^{15} für Wasserstoff, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht,
- 10 R^{16} für Wasserstoff, Halogenalkylthio oder Halogenalkoxy mit Ausnahme von Pentafluorethoxy steht und
- 15 R^{17} für Wasserstoff, Halogenalkylthio oder Halogenalkoxy mit Ausnahme von Pentafluorethoxy steht,
- 20 wobei jedoch mindestens einer der Reste R^{12} , R^{15} , R^{16} und R^{17} von Wasserstoff verschieden ist,
- 25 oder
- 30 R^{12} und R^{16} , oder R^{16} und R^{17} oder R^{17} und R^{15} jeweils gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen mindestens einfach durch Halogen substituierten, fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring mit einem oder 2 (nicht benachbarten) Sauerstoffatomen bilden,
- 35 sind neu.

Die Benzimidazole der Formel (IVa) lassen sich herstellen, indem man

- d) Phenylen diamine der Formel



in welcher

R^{12} , R^{15} , R^{16} und R^{17} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Ameisensäure, einem ihrer Salze, oder einem ihrer Derivate, wie beispielsweise Formamid, Orthoameisensäuretrimethylester, Dialkylformamidacetate, Formamidin, s-Triazin oder Kohlenmonoxid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Wasser, Methanol, Ethanol oder Methoxyethanol, bei einer Temperatur von 0°C bis 180°C, vorzugsweise von 20°C bis 150°C, umsetzt.

10 Die neuen Benzimidazole sind durch die Formel (IV-a) allgemein definiert.

- 15 R^{12} steht vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.
- 20 R^{15} steht vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.
- 25 R^{16} steht vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder

- 30 -

verschiedenen Halogenatomen, wobei jedoch Pentafluorethoxy ausgenommen ist.

5 R¹⁷ steht vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei jedoch Pentafluorethoxy ausgenommen ist.

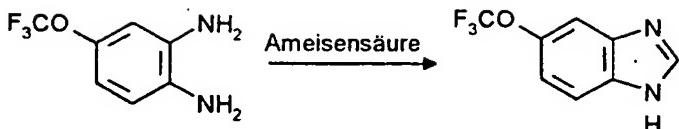
10 Einer der Reste R¹², R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ muß jedoch von Wasserstoff verschieden sein.

15 R¹² und R¹⁶, oder R¹⁶ und R¹⁷ oder R¹⁷ und R¹⁵ können jeweils auch vorzugsweise gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen einfach bis vierfach durch Halogen substituierten fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring mit einem oder zwei (nicht benachbarten) Sauerstoffatomen bilden.

20 R¹², R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluor-brommethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluormethylthio oder Difluorbrommethylthio, wobei mindestens einer der Reste von Wasserstoff verschieden ist.

25 R¹² und R¹⁶, oder R¹⁶ und R¹⁷ oder R¹⁷ und R¹⁵ bilden jeweils auch besonders bevorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen und die sie gebunden sind, einen einfach bis vierfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert fünf- oder sechsgliedrigen, heterocyclischen Ring mit einem oder zwei (nicht benachbarten) Sauerstoffatomen.

Verwendet man 4-Trifluormethoxy-o-phenylen-diamin und Ameisensäure als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahren(d) durch das folgende Formelschema veranschaulichen:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Phenylendiamine sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) haben R¹², R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (IVa) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹², R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ angegeben wurden.

- Die Phenylendiamine der Formel (VI) sind bekannt; ihre Herstellung ist z.B. in DE-A 3 605 977, DE-A 3 621 215 oder DE-A 4 237 564 beschrieben.
- 10 Als Halogenierungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) vorzugsweise elementares Halogen oder N-Halogenimide, wie N-Brom-succinimid oder N-Chlor-succinimid, in Betracht.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle üblichen inerten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; außerdem Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; weiterhin Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril, oder auch Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methyl-pyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

- 25 Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle üblichen anorganischen und organischen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat,

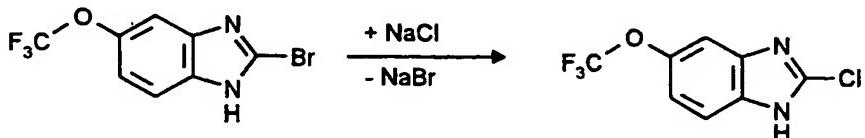
5 Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogen-carbonat, ferner Ammoniumacetat oder Ammoniumcarbonat, oder tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

10 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +120°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 80°C.

15 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) sowie auch bei der Durchführung der anderen erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet man im allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem Druck oder, sofern keine gasförmigen Komponenten eingesetzt werden, unter vermindertem Druck zu arbeiten.

20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man auf 1 Mol an Benzimidazol der Formel (IV) im allgemeinen eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuß an Halogenierungsmittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

25 Verwendet man 2-Brom-5-trifluormethoxy-1H-benzimidazol und Natriumchlorid als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulichen:



25 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) benötigten Brombenzimidazole sind durch die Formel (IIb) allgemein definiert. In dieser Formel (IIb) haben R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (IIa) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ angegeben wurden.

Die Verbindungen der Formel (IIb) sind erfindungsgemäße Zwischenprodukte und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (b), herstellbar.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) weiterhin benötigte Fluor-, Chlor- oder Iodwasserstoffsäure sind allgemein bekannte Synthesekomikalien.

Die alternativ zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Reaktionskomponenten weiterhin benötigten Salze sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel steht M vorzugsweise für ein Alkalimetall, insbesondere Lithium, Natrium oder Kalium, oder für ein quartäres Ammonium-, Sulfonium-, Sulfoxonium oder Phosphoniumion, vorzugsweise Tetraalkylammonium, mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylketten, und X² steht für Fluor, Chlor oder Iod.

Die Salze der Formel (V) sind bekannte Synthesekomikalien.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) alle üblichen interten, organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylool oder Decalin; ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; weiterhin Ether, wie Diethylether, Diisopropyl-ether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; außerdem Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; ferner Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; weiterhin Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; und auch Ester, wie Essigsäure-methylester oder Essigsäureethylester, sowie Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid und Sulfone, wie Sulfolan. Gegebenenfalls kann die Umsetzung auch in einem Zweiphasen-System, zum Beispiel in einem Gemisch aus Toluol und Wasser durchgeführt werden.

Auch bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) können die Reaktionstemperaturen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im

allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 120°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man auf 1 mol an Brom-benzimidazol im allgemeinen eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuß an der jeweiligen Reaktionskomponente ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Reaktionskomponenten weiterhin benötigten Halogenide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) hat A vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für A angegeben wurde. X¹ steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Halogenide der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (J. Heterocyclic Chem. 1981, 997-1006).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylool oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptsors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkali-

metall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, 5 Kaliumhydrogencarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, ferner Ammonium-hydroxid, Ammoniumacetat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylamino-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicyc-10 loundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 120°C.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol an Benzimidazolderivat der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 2 Mol, insbesondere 1 bis 1,3 Mol Halogenid der Formel (III) ein.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normalsdruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten. 20

Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Die Halogenbenzimidazole der Formel (I) können in Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe überführt werden.

Zur Herstellung von Säureadditions-Salzen der Verbindungen der Formel (I) 25 kommen vorzugsweise diejenigen Säuren in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Säureadditions-Salze als bevorzugte Säuren genannt wurden.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösen einer Verbindung 30 der Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der

Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

5 Zur Herstellung von Metallsalz-Komplexen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Salze von Metallen in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfundungsgemäßen Metallsalz-Komplexe als bevorzugte Metallsalze genannt wurden.

10 Die Metallsalz-Komplexe der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der Formel (I). Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisation reinigen.

15 Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe sind für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel, insbesondere als Fungizide im Pflanzenschutz und auch im Materialschutz geeignet.

20 Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes.

Bakterizide Mittel werden im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae eingesetzt.

25 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

30 Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;
Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

- Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;
- Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder
Pseudoperonospora cubensis;
- Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
- 5 Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;
- Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
- Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
- Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
- Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
- 10 Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
- Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*
(Konidienform: Drechslera, Syn: *Helminthosporium*);
- Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*
(Konidienform: Drechslera, Syn: *Helminthosporium*);
- 15 Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
- Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
- Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
- Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
- Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
- 20 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
- Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
- Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
- Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
- Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
- 25 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
- Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
- Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
- Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercosporella herpotrichoides*.
- 30 Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.
- Dabei können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Krankheiten im Obst-, Gemüse- und Weinbau, wie beispielsweise gegen Phytophthora- oder Plasmopara-Arten oder zur Bekämpfung von
- 35

Reis-Krankheiten, wie beispielsweise gegen den Erreger der Reisfleckenkrankheit (*Pyricularia oryzae*) eingesetzt werden.

5 Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt.

20 Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

25 Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:
Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,
Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
30 Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,
Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,

Trichoderma, wie Trichoderma viride,
Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

- 5 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch
10 Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als
15 Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen, oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei
20 normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlen-dioxid; als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quartz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage:
25 z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokos-nußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeu-gende Mittel kommen infrage: z.B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren,
30 wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkyl-
35

- 40 -

arylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Ligninsulfatblaugen und Methylcellulose.

5 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent.

15 Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres
20 Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

Fungizide:

25 2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyano-phenoxy)pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropyl-
30 fos, Anilazin, Azaconazol,

- Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S,
Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,
- 5 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat
(Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb,
Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,
Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb,
Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenyl-
amin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
- 10 Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fen-
propimorph, Fentinacetat, Fenthydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam,
Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil,
Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyd,
Furmecyclox,
- 15 Guazatine,
Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,
Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat,
Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer and Bordeaux-
20 Mischung,
- Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol,
Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,
Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,
- 25 Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin,
Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyr-
azophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon,
Quintozen (PCNB),
Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,
- 30 Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcronazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thio-
phanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon,
Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin,
Triticonazol,
Validamycin A, Vinclozolin,
- 35 Zineb, Ziram

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

5 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butoxcarboxim, Butylpyridaben,
10 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos,
15 Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Diclidophos, Dicrotophos, Diethion, Disflubenzuron, Dimethoat,
20 Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etriphos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroxim, Fenthion, Fenvalerate,
25 Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,
30 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, NC 184, Nitenpyram
35 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroat, Phorat, Phosalon, Phosmet,
Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos,
Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Py-
rachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen,
5 Pyriproxifen,
Quinalphos,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin,
Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenoxy, Thiodicarb,
10 Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen,
Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

- Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit
Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.
- 15 Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff zu 0,1 bis
99,9 %, insbesondere zu 1 bis 75 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %, wobei der
Rest zu 100 % durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner
ausgefüllt wird.
- 20 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus
bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen,
Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet
werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen,
Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw.
Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren aus-
25 zubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden
zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.
- Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentration in den
Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im
allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und
30 0,001 Gew.-%.

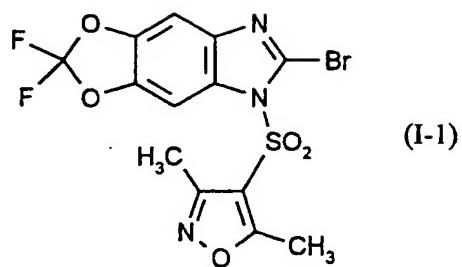
Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis
50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% am Wirkungsort erforderlich.

Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten die 5 Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75%.

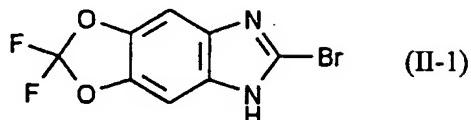
Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie 10 nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf das zu schützende Material.

Die Herstellung und die Verwendung von erfindungsgemäßen Wirkstoffen werden durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Herstellungsbeispiele:**Beispiel 1****Verfahren (a)**

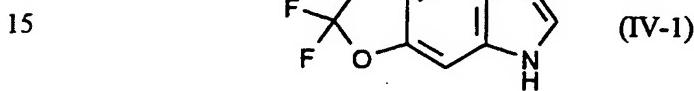
- 5 Ein Gemisch aus 1,4 g (5 mmol) 2-Brom-6,6-difluor-[1,3]dioxolo[4,5f]benzimidazol und 30 ml absolutem Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,2 g (5 mmol) Natriumhydrid (60%ig) versetzt und danach 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man 1,0 g (5,5 mmol) 3,5-Dimethylisoxazol-4-sulfonylchlorid hinzu und röhrt weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur.
- 10 Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in 100 ml Wasser gegossen. Das entstehende Gemisch wird zweimal mit je 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Methylenechlorid als Laufmittel an Kieselgel chromatographiert. Man erhält auf diese Weise 1,2 g (75% der Theorie) an 1-(3,5-Dimethylisoxazol-4-sulfonyl)-2-brom-6,6-difluor-[1,3]-dioxolo-[4,5f]benzimidazol in Form eines farblosen Feststoffes vom Schmelzpunkt 130-134°C.
- 15

- 46 -

Herstellung von Vorprodukten**Verfahren (b)**

Zu einer Suspension von 0,48 g (12 mmol) 60%igem Natriumhydrid in 20 ml absolutem Dimethylformamid gibt man 2,0 g (10 mmol) 6,6-Difluor-[1,3]dioxolo[4,5-f]benzimidazol, röhrt 30 Minuten bei 20°C, gibt dann 2,2 g (12 mmol) N-Bromsuccinimid zu und röhrt weitere 30 Minuten bei gleicher Temperatur. Die Mischung wird auf 250 g Eis gegeben, mit Eisessig auf pH = 4 eingestellt und dreimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit 50 ml Wasser verrührt und der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.

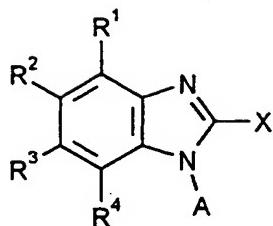
Man erhält 2,3 g (83% der Theorie) 2-Brom-6,6-difluor-[1,3]dioxolo[4,5-f]benzimidazol als weißen Feststoff mit einem Schmelzbereich von 160 bis 164°C.

**Verfahren (d)**

Zu 37,6 g (0,2 mol) 5,6-Diamino-2,2-difluorbenzodioxol gibt man 80 ml 98%ige Ameisensäure und erhitzt 4 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird mit 2 N Natronlauge alkalisch gestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 200 ml Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält 38,1 g (95% der Theorie) an 6,6-Difluor[1,3]dioxolo[4,5-f]-benzimidazol in Form eines Feststoffes.

Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Stoffe hergestellt.

Tabelle 17:

Bsp. Nr.	R¹	R²	R³	R⁴	A	X	physikal. Konstante
5 2	H	-O-CF₂-CF₂-O-		H		Br	Fp.: 90°C (Zers.)
3	H	-O-CF₂-CF₂-O-		H		Br	Fp.: 115-119°C
4	H	-O-CF₂-O-		H		Br	Fp.: 112-115°C
5	H	H		H		Cl	Fp.: 48-53°C
6	H	-O-CF₂-O-		H		Br	Fp.: 117-124°C

Tabelle 17 (Fortsetzung)

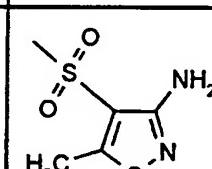
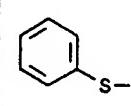
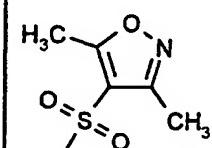
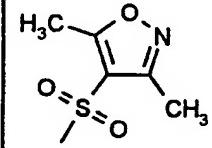
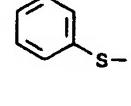
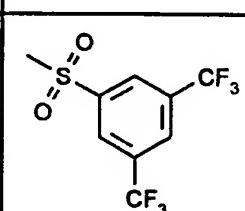
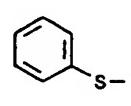
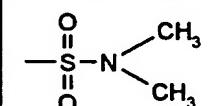
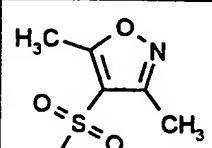
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	X	physikal. Konstante
7	H	-O-CF ₂ -O-		H		Br	¹ H-NMR*) (DMSO): 1,37-1,56 (m,6H); 2,97-3,40 (m,4H); 7,75 (s, ¹ H); 7,98 (s, 1H)
8	H	-O-CF ₂ -O-		H		Br	Fp.: 181- 185°C
9	H	-O-CF ₂ -O-		H		Br	Fp.: 180- 183°C
10	H	-O-CF ₂ -O-		H		Br	Fp.: 85- 90°C
5	11	H	-O-CF ₂ -O-	H		Br	Fp.: 133- 136°C
12	H	-O-CF ₂ -O-		H		Br	Fp.: 132- 136

Tabelle 17 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	X	physikal. Konstante
13	H	-O-CF ₂ -O-		H		Br	Fp.: 53-58°C
14	H	-O-CF ₂ -O-		H		Br	Fp.: 94-97°C
15	H	-O-CF ₂ -O-		H	H ₃ C-SO ₂ ⁻	Br	Fp.: 170-173°C
16	H	-O-CF ₂ -O-		H	H ₅ C ₂ -SO ₂ ⁻	Br	Fp.: 97-101°C
5	17	H	-O-CF ₂ -CF ₂ -O-			Br	Fp.: 170-174°C
18	H	-O-CF ₂ -CF ₂ -O-		H		Br	Fp.: 153-156°C
19	H	-O-CH ₃	H	H		Cl	Fp.: 105-108°C
20	H	-O-CF ₂ -O-		H		Br	Fp.: 162-164°C

- 50 -

Tabelle 17 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	X	physikal. Konstante	
21	H	-OCH ₃	H	H		-Cl	Fp.: 127-130°C	
22	H	H		H		-Cl	Fp.: 80-84°C	
23	H	H	H	H		-Cl	Fp.: 181-183°C	
24	H	H		H		-Cl	Fp.: 97-104°C	
5	25	H	H		H		-Cl	NMR: 2,82
26	H	-O-CF ₂ -O-		H		-Cl	Fp.: 129-131°C	

- 51 -

Tabelle 17 (Fortsetzung)

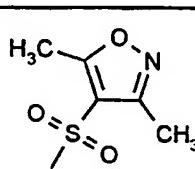
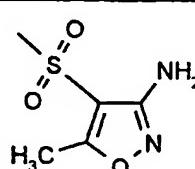
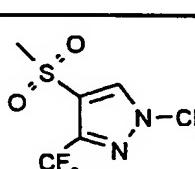
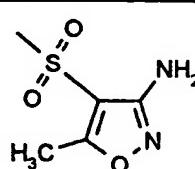
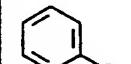
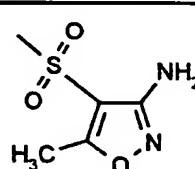
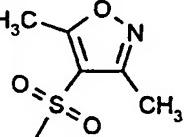
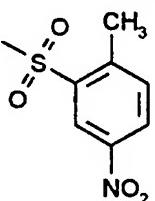
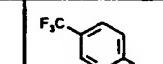
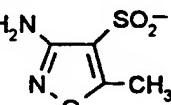
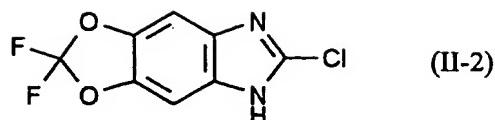
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	X	physikal. Konstante	
27	H	-Cl	-Cl	H		-Br	Fp.: 185-190°C	
28	H	-O-CF ₂ -CF ₂ -O-		H		-Br	Fp.: 180-184°C	
29	H	-O-CF ₂ -CF ₂ -O-		H	-SO ₂ -CH ₃	-Br	Fp.: 170-174°C	
30	H	-O-CF ₂ -O-		H		-Br	Fp.: 170-174°C	
5	31	H	H	H	H		-Cl	Fp.: 200°C
32	H	H		H		-Cl	Fp.: 135-138°C	

Tabelle 17 (Fortsetzung)

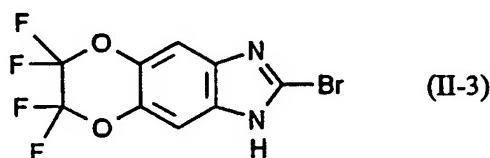
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	X	physikal. Konstante
33	H	-O-CF ₂ -CF ₂ -O-		H		-Cl	Fp.: 130-136°C
34	H	-O-CF ₂ -O-		H		-Br	Fp.: 219-223°C
35	H	H		H		Cl	Fp.: 170-173°C

*) Die ¹H-NMR-Spektren wurden in Hexa-deuterodimethylsulfoxid (DMSO-D₆) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen.
 Angegeben ist die chemische Verschiebung als δ-Wert in ppm.

- 53 -

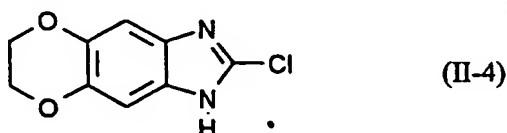
Beispiel 36**Verfahren (c)**

- 5 In eine Lösung von 2,8 g (10 mmol) 2-Brom-6,6-difluor-[1,3]dioxolo[4,5-f]benzimidazol in 30 ml Dimethylformamid wird 2 Stunden lang bei 120°C Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Mischung wird auf 200 g Eis/Wasser gegeben, dreimal mit je 80 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit Diethylether an Kieselgel chromatographiert.
- 10 Man erhält 0,5 g (21,5% der Theorie) 2-Chlor-6,6-difluor-[1,3]dioxolo[4,5-f]benzimidazol als weißen Feststoff vom Schmelzpunkt >220°C.

Beispiel 37

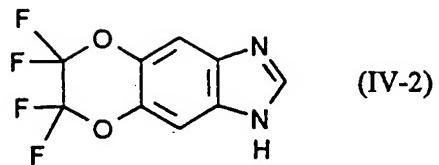
- 15 Nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode wird auch 2-Brom-6,6,7,7-tetrafluoro-[1,4]dioxino[2,3-f]-benzimidazol hergestellt.

Schmelzpunkt: 170-174°C

Beispiel 38

- 20 Nach der im Beispiel 1 angegebenen Methode wird auch 2-Chlor-[1,4]-dioxino-[2,4-f]-benzimidazol hergestellt.

Schmelzpunkt: 150°C

Beispiel 39

Nach der im Beispiel 1 angegebenen Methode wird auch 6,6,7,7-Tetrafluor-[1,4]-dioxino[2,3-f]benzimidazol hergestellt.

5 Schmelzpunkt: 70-74°C

Verwendungsbeispiele**Beispiel A****Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv**

- Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton
5 Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Phytophthora infestans inokuliert.

Die Pflanzen werden in einer Inkubationskabine mit 100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C aufgestellt.

- 15 3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % einen Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

- 56 -

Tabelle A
Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

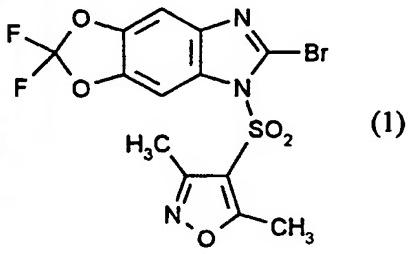
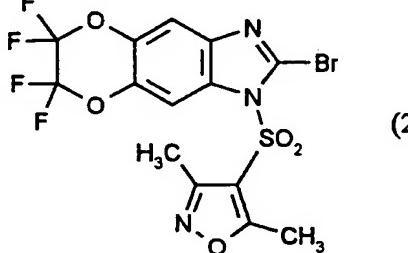
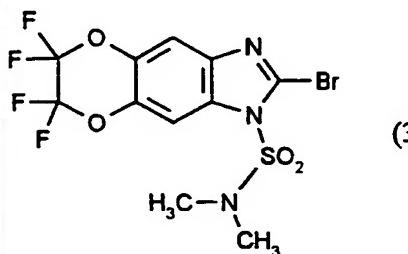
Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 50 ppm
<u>Erfnungsgemäß:</u>  (1)	99
 (2)	97
 (3)	86

Tabelle A (Fortsetzung)
Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

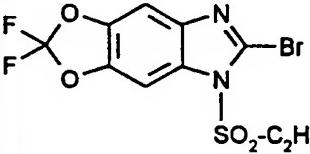
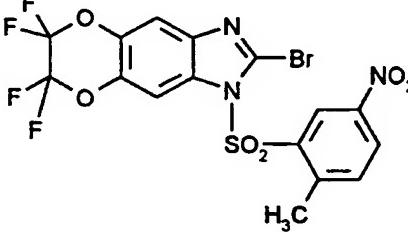
Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 50 ppm
 (15)	94
 (16)	94
 (17)	97

Tabelle A (Fortsetzung)
Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

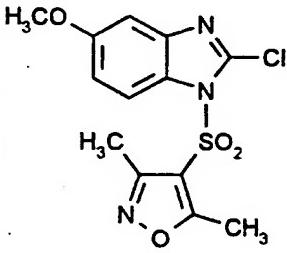
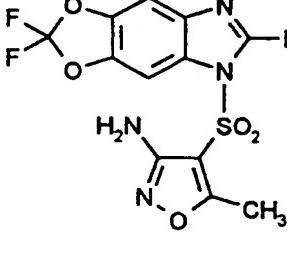
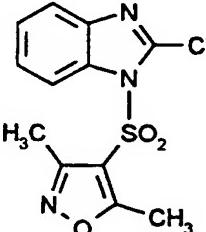
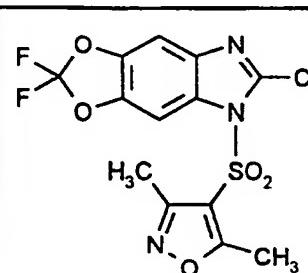
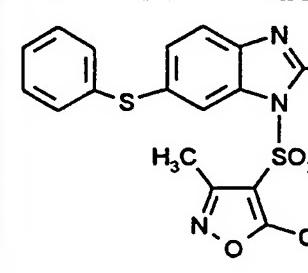
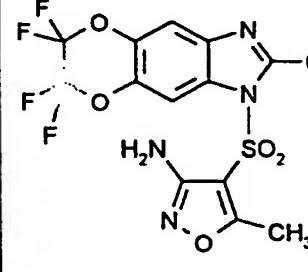
Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 50 ppm
 (19)	96
 (9)	95
 (23)	99

Tabelle A (Fortsetzung)
Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 50 ppm
 (26)	99
 (22)	99
 (28)	97

- 60 -

Tabelle A (Fortsetzung)
Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 50 ppm
 (29)	97
 (27)	95

Beispiel B**Plasmopara-Test (Reben) / protektiv**

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Plasmopara viticola inkokuliert und verbleiben dann 1 Tag in einer Feuchtkammer bei 20 bis 22°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Anschließend werden die Pflanzen 5 Tage im Gewächshaus bei 21°C und ca. 90% Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Die Pflanzen werden dann angefeuchtet und 1 Tag in eine Feuchtkammer gestellt.

- 15 6 Tage nach der Inkokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % einen Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

- 62 -

Tabelle B:

Plasmopara-Test (Rebe) / Protektiv

5

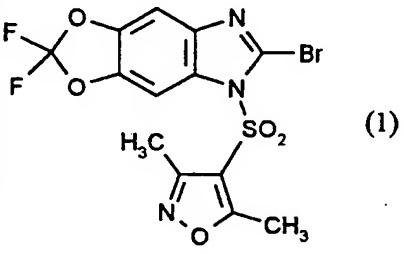
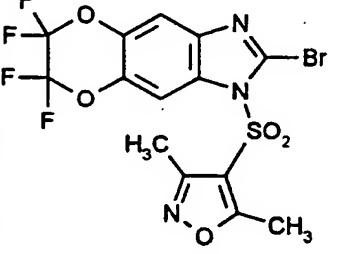
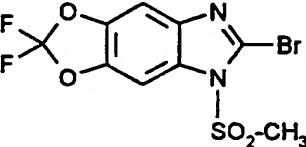
Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 50 ppm
Erfnungsgemäß:  (1)	99
 (2)	93
 (15)	92

Tabelle B (Fortsetzung)
Plasmopara-Test (Rebe) / protektiv

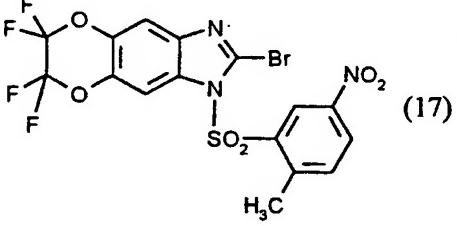
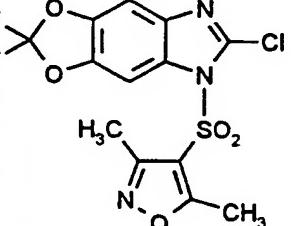
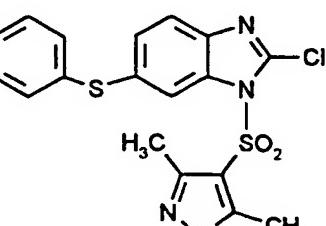
Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 50 ppm
 (17)	99
 (26)	100
 (22)	100

Tabelle B (Fortsetzung)
Plasmopara-Test (Rebe) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 50 ppm
 (29)	96

Beispiel C

Venturia-Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers Venturia inaequalis inkokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

- 15 12 Tage nach der Inkokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % einen Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle C

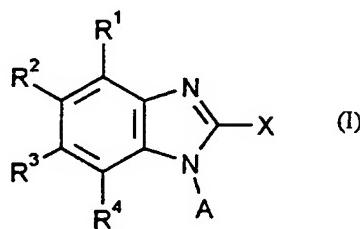
Venturia-Test (Apfel) /protektiv

5

Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm
<u>Erfnungsgemäß:</u> (3)	89

Patentansprüche:

1. Halogenbenzimidazole der Formel



in welcher

5 R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen,
Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy,
Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl,
Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes
10 Cycloalkyl, Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl,
Cycloalkylcarbonyl, Cycloalkoxycarbonyl, für

$-Z-R^5$ oder $—Q-N\begin{matrix} R^6 \\ | \\ R^7 \end{matrix}$ stehen, worin

R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls
substituiertes Heterocycl steht,

15 Z für eine direkte Bindung, für $-CH_2-$, O, S, SO, SO₂, oder CO steht
oder

für $-CO-O-$ steht, wobei das Sauerstoffatom mit R⁵ verbunden ist,
oder

für $-SO_2-O-$ steht, wobei das Schwefelatom mit R⁵ verbunden ist,
oder

- 68 -

für $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ steht, wobei das Schwefelatom der Thio-Gruppe mit R^5 verbunden ist,

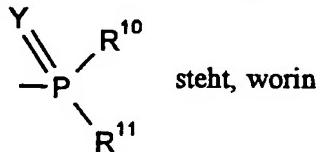
5 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Arylcyclon, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylaminocarbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Arylmethylsulfonyl stehen oder

10 R^6 und R^7 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Alkyl substituierten heterocyclischen Ring stehen, der noch ein Sauerstoffatom oder eine Alkylimino-Gruppe enthalten kann und

Q für eine direkte Bindung oder eine Carbonyl-Gruppe steht, oder

15 R^1 und R^2 , oder R^2 und R^3 , oder R^3 und R^4 jeweils gemeinsam für eine gegebenenfalls substituierte Alkylenkette mit 3 oder 4 Gliedern stehen, in der ein oder zwei (nicht benachbarte) Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sein können,

A für eine der folgenden Gruppierungen $-\text{SO}_2-\text{R}^8$, $-\text{CO}-\text{R}^9$ oder



Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und

20 R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkenyloxy, Alkenylthio, Alkinyl, Alkinyloxy, Alkinylthio, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, gegebenenfalls substituiertes Arylthio, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gege-

25

benenfalls substituiertes Cycloalkyloxy, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylthio, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylamino, gegebenenfalls substituiertes Di-cycloalkylamino oder für einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rest stehen, oder

R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest stehen, und

X für Halogen steht,

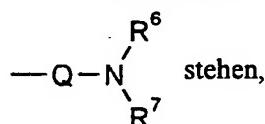
10 sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe.

2. Halogenbenzimidazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in denen

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylothio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfinyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6

5

Kohlenstoffatomen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkoxyteil, Cycloalkylcarbonyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil, Cycloalkoxycarbonyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil, für -Z-R⁵ oder



10

15

20

R⁵ für Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und/oder Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

oder

25

30

R⁵ für einen ungesättigten Heterocycl-Rest mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel steht, wobei diese Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen

- Halogenatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cyano und/oder Nitro,
- 5 Z für eine direkte Bindung sowie für -CH₂- , O, S, SO, SO₂ oder CO steht, oder
 für -CO-O- steht, wobei das Sauerstoffatom mit R⁵ verbunden ist,
 oder
 für -SO₂-O- steht, wobei das Schwefelatom mit R⁵ verbunden ist,
 oder
- 10 10 für -S-CH₂-SO₂- steht, wobei das Schwefelatom der Thio-Gruppe mit R⁵ verbunden ist,
- 15 15 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkylcarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Arylcarbonyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, Arylsulfonyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Arylaminocarbonyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil oder für Arylmethylsulfonyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil stehen, wobei jeder der zuvor genannten Aryl-Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylsulfinyl mit
- 20 20
- 25 25
- 30 30

1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und/oder Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

5

oder

10

R^6 und R^7 außerdem auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten heterocyclischen Ring mit 5 oder 6 Ringgliedern stehen, der noch ein Sauerstoffatom oder eine C_1 - C_4 -Alkyliminogruppe enthalten kann,

15

Q für eine direkte Bindung oder für eine Carbonyl-Gruppe steht,

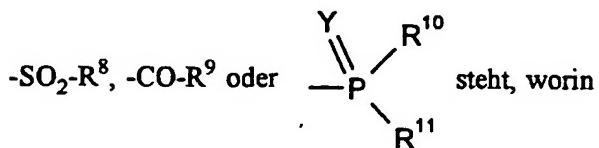
R^1 und R^2 , oder R^2 und R^3 , oder R^3 und R^4 jeweils auch gemeinsam für eine gegebenenfalls einfach bis sechsfach durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen substituierte Alkylenkette mit 3 oder 4 Gliedern stehen, in der ein oder zwei (nicht benachbarte) Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sein können,

20

X Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,

und

A für eine der Gruppierungen



Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyloxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenylthio mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkinyloxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkinylthio mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Amino, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil stehen,

oder für Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen,

oder für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyloxy mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylthio mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylamino mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Pyrrolidinyl, Piperidinyl, oder Morpholinyl stehen, wobei jeder dieser zuvor genannten Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom,

- 74 -

Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen,

5 oder für einen ungesättigten Heterocycl-Rest mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel stehen, wobei diese Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylgruppe, Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Hydroximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkylcarbonyloxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und/oder Halogenalkylcarbonyloxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Halogenalkylgruppe und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

10 20 25

oder

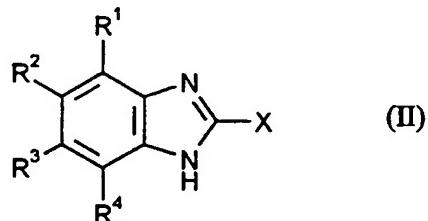
30 R¹⁰ und R¹¹ außerdem gemeinsam mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, für einen 5 oder 6 gliedrigen Heterocycl-Rest stehen, der ein oder zwei weitere Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff, enthalten kann und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch

- 75 -

Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

5 3. Verfahren zur Herstellung von Halogenbenzimidazolen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 sowie von deren Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) Benzimidazole der Formel



10 in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogeniden der Formel



in welcher

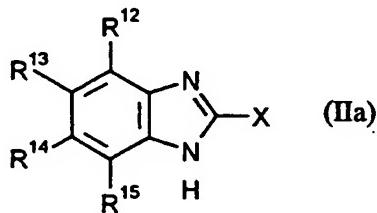
15 A die oben angegebene Bedeutung hat und

X^1 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

20 und gegebenenfalls an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

4. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Halogenbenzimidazol der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. an einem Säureadditionssalz oder Metallsalz-Komplex eines Halogenbenzimidazols der Formel (I).
5. Verwendung von Halogenbenzimidazolen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. von deren Säureadditionssalzen oder Metallsalz-Komplexen als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz.
6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen im Pflanzenschutz und im Materialschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man Halogenbenzimidazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditionssalze oder Metallsalz-Komplexe auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum aus bringt.
7. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Halogenbenzimidazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditionssalze oder Metallsalz-Komplexe mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
8. Benzimidazol-Derivate der Formel



in welcher

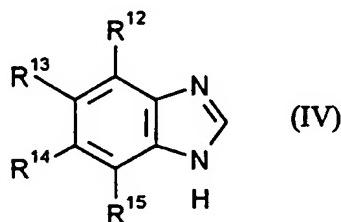
- 20 R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio stehen, wobei mindestens einer der genannten Reste für Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht, oder
- 25 R^{12} und R^{13} , oder R^{13} und R^{14} oder R^{14} und R^{15} jeweils gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen mindestens

einfach durch Halogen substituierten fünf- oder sechsgliedrigen, heterocyclischen Ring mit einem oder zwei (nicht benachbarten) Sauerstoffatomen bilden, und

X für Halogen steht.

5 9. Verfahren zur Herstellung von Benzimidazol-Derivaten der Formel (IIa) gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man

(b) Benzimidazole der Formel



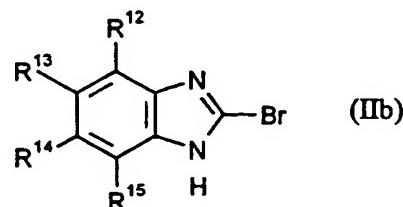
in welcher

10 R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder

15 c) Brombenzimidazole der Formel

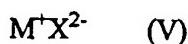


in welcher

- 78 -

R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Fluor-, Chlor- oder Iodwasserstoffsäure oder einem Salz der Formel



in welcher

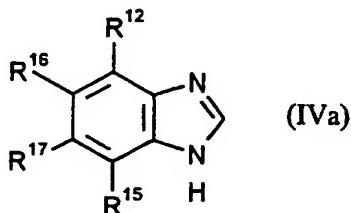
5 M für ein Metalläquivalent oder ein quartäres Ammonium-, Sulfonium-, Sulfoxonium oder Phosphonium steht und

X^2 für Fluor, Chlor oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

10. Benzimidazole der Formel

10



in welcher

R^{12} für Wasserstoff, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht,

R^{15} für Wasserstoff, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio steht,

15

R^{16} für Wasserstoff, Halogenalkylthio oder Halogenalkoxy mit Ausnahme von Pentafluorethoxy steht und

R^{17} für Wasserstoff, Halogenalkylthio oder Halogenalkoxy mit Ausnahme von Pentafluorethoxy steht,

wobei jedoch mindestens einer der Reste R^{12} , R^{15} , R^{16} und R^{17} von Wasserstoff verschieden ist,

oder

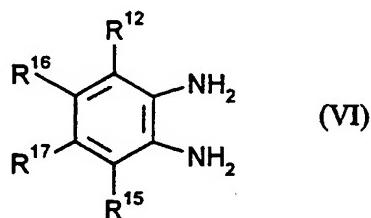
R¹² und R¹⁶, oder R¹⁶ und R¹⁷ oder R¹⁷ und R¹⁵ jeweils gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen mindestens einfach durch Halogen substituierten, fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring mit einem oder 2 (nicht benachbarten) Sauerstoffatomen bilden,

5

11. Verfahren zur Herstellung von Benzimidazolen der Formel (IVa) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

10

- d) Phenylendiamine der Formel



in welcher

R¹², R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Ameisensäure, einem ihrer Salze oder einem ihrer Derivate, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In international Application No

PCT/EP 96/03334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	IPC 6 C07D491/04 A01N43/90 A01N43/50 C07D235/24 C07D413/14
	C07D235/06 //((C07D491/04,317:00,235:00),(C07D491/04,319:00,235:00))

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 114 943 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPIJ N.V.) 22 May 1968 see page 5; the compounds No. 21,23 and 24 the table --- US 3 988 465 A (ROCHLING HANS F W ET AL) 26 October 1976 see column 4; table I, the compound No. 21 --- -/-	1,2
X		1,2

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

21 November 1996

Date of mailing of the international search report

27. 11. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (- 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fink, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No
PCT/EP 96/03334

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 15, 15 April 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 143420v, M.W. MOON ET AL.: "Preparation of aminoheterocycloquinolines as central nervous system agents." page 785; column 2; XP002019112 see the abstract; and chemical Abstracts, CHEMICAL SUBSTANCES, 12th Collective Index, vol. 106-115, 1987-1991, Seite 13453CS: die compounds with the RN [132873-97-3] and [132873-96-2] & WO 90 15058 A (UPJOHN CO.) 13 December 1990</p> <p>---</p>	1,2
X	<p>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 49, no. 12, 15 June 1984, EASTON US, pages 2158-2164, XP002019110 T.M. STEVENSON ET AL.: "Defined Dimensional Alterations in Enzyme Substrates. 1-in-Naphthoadenine and 1-in-Naphthoadenosine" see page 2159; column 1, scheme I, the compound No. 10</p> <p>---</p>	1,2
X	<p>JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1963, LETCHWORTH GB, pages 2930-2937, XP002019111 D. HARRISON ET AL.: "Some 1- and 2-Halogenobenzimidazoles." see page 2936, paragraph 8</p> <p>---</p>	1,2
A	<p>EP 0 545 204 A (BAYER AG) 9 June 1993 cited in the application see the whole document</p> <p>---</p>	1-11
A	<p>GB 1 306 098 A (AGRIPAT S.A.) 7 February 1973 see the whole document</p> <p>-----</p>	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte-	nal Application No
PCT/EP 96/03334	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB-A-1114943		BE-A-	679607	17-10-66
		CH-A-	480794	15-11-69
		DE-B-	1297400	
		DE-A-	1567132	23-07-70
		DE-A-	1620264	12-02-70
		FR-A-	1484718	22-09-67
		NL-A-	6605140	17-10-66
		US-A-	3884933	20-05-75
US-A-3988465	26-10-76	NONE		
EP-A-0545204	09-06-93	DE-A-	4139950	09-06-93
		JP-A-	5247048	24-09-93
		US-A-	5571830	05-11-96
		US-A-	5510364	23-04-96
		ZA-A-	9209374	03-06-93
GB-A-1306098	07-02-73	AT-A,B	308287	15-05-73
		BE-A-	749512	26-10-70
		CA-A-	945895	23-04-74
		DE-A-	2020090	05-11-70
		DK-B-	127625	10-12-73
		FR-A-	2040228	22-01-71
		NL-A,B	7006028	27-10-70
		SE-B-	367943	17-06-74

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03334

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07D491/04 A01N43/90 A01N43/50 C07D235/24 C07D413/14
 C07D235/06 // (C07D491/04, 317:00, 235:00), (C07D491/04, 319:00,
 235:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 114 943 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPIJ N.V.) 22.Mai 1968 siehe Seite 5; die Verbindungen Nr. 21, 23 und 24 der Tabelle ---	1,2
X	US 3 988 465 A (ROCHLING HANS F W ET AL) 26.Oktober 1976 siehe Spalte 4; Tabelle I, die Verbindung Nr. 21 --- -/-	1,2

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21.November 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. 11. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtiger Bediensteter

Fink, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03334

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 15, 15.April 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 143420v, M.W. MOON ET AL.: "Preparation of aminoheterocycloquinolines as central nervous system agents." Seite 785; Spalte 2; XP002019112 siehe die Zusammenfassung; und Chemical Abstracts, CHEMICAL SUBSTANCES, 12th Collective Index, vol. 106-115, 1987-1991, Seite 13453CS: die Verbindungen mit den RN [132873-97-3] und [132873-96-2] & WO 90 15058 A (UPJOHN CO.) 13.Dezember 1990 ---	1,2
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 49, Nr. 12, 15.Juni 1984, EASTON US, Seiten 2158-2164, XP002019110 T.M. STEVENSON ET AL.: "Defined Dimensional Alterations in Enzyme Substrates. 1-in-Naphthoadenine and 1-in-Naphthoadenosine" siehe Seite 2159; Spalte 1, Schema I, die Verbindung Nr. 10 ---	1,2
X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1963, LETCHWORTH GB, Seiten 2930-2937, XP002019111 D. HARRISON ET AL.: "Some 1- and 2-Halogenobenzimidazoles." siehe Seite 2936, Absatz 8 ---	1,2
A	EP 0 545 204 A (BAYER AG) 9.Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-11
A	GB 1 306 098 A (AGRIPAT S.A.) 7.Februar 1973 siehe das ganze Dokument -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03334

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-1114943		BE-A- 679607 CH-A- 480794 DE-B- 1297400 DE-A- 1567132 DE-A- 1620264 FR-A- 1484718 NL-A- 6605140 US-A- 3884933	17-10-66 15-11-69 23-07-70 12-02-70 22-09-67 17-10-66 20-05-75
US-A-3988465	26-10-76	KEINE	
EP-A-0545204	09-06-93	DE-A- 4139950 JP-A- 5247048 US-A- 5571830 US-A- 5510364 ZA-A- 9209374	09-06-93 24-09-93 05-11-96 23-04-96 03-06-93
GB-A-1306098	07-02-73	AT-A,B 308287 BE-A- 749512 CA-A- 945895 DE-A- 2020090 DK-B- 127625 FR-A- 2040228 NL-A,B 7006028 SE-B- 367943	15-05-73 26-10-70 23-04-74 05-11-70 10-12-73 22-01-71 27-10-70 17-06-74